

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-219799 (P2000-219799A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 8 月 8 日 (2000.8.8)

(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物および積層板

(51) 【国際特許分類第 7 版】 C08L 63/00
B32B 27/04 27/38
C08K 5/527【F I】 C08L 63/00 C B32B 27/04 Z 27/38
04 Z 27/38
C08K 5/527

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 8

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 11-22154

(22) 【出願日】 平成 11 年 1 月 29 日 (1999.1.29)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号

(72) 【発明者】

【氏名】 吉沢 正和

【住所又は居所】 千葉県市原市根田 4-3-11

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000-219799(P2000-219799A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 August 8 day (2000.8.8)

(54) [Title of Invention] FLAME RESISTANCE EPOXY RESIN COMPOSITION AND LAMINATED BOARD

(51) [International Patent Classification 7th Edition] C08L 63/00 B32B 27/04 27/38 C08K 5/527

[F I] C08L 63/00 C B32B 27/04 Z 27/38 C08K 5/527

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 8

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11-22154

(22) [Application Date] 1999 January 29 day (1999.1.29)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000002886

[Name] DAINIPPON INK & CHEMICALS INC. (DB 69-057-4512)

[Address] Tokyo Itabashi-ku Sakashita 3-35-58

(72) [Inventor]

[Name] Yoshizawa Masakazu

[Address] Chiba Prefecture Ichihara City root rice field 4-3-11

(72) 【発明者】

【氏名】 森山 博

【住所又は居所】 千葉県市原市山本 9 2 5 - 2 8

(72) 【発明者】

【氏名】 高橋 芳行

【住所又は居所】 千葉県市原市辰巳台東 4 - 4 - 3 1 2

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 8 8 7 6 4

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【テーマコード（参考）】 4F1004J002

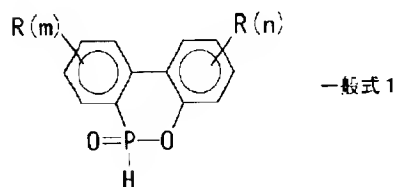
【Fターム（参考）】 4F100 AB17B AB33B AG00A AH07A
AK53A BA02 BA03 BA07 CA02A CA08A DG11A DH01A EJ82
GB43 JJ07 YY00A 4J002 CC04Y CD01W CD05W CD05X CD
06W CD10W CD14W CE00Y CL00Y EL137 EL147 EN077 ERO

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐熱性および耐湿耐半田性に優れた
難燃エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フェノールノボラック型エポキシ樹脂と
、下記一般式 1 で表される化合物又はその加水分解物

【化 1】



（式中、Rは水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 10 の脂肪
族基若しくは芳香族基であり、mは 1 ～ 4 の整数、nは
1 ～ 4 の整数をそれぞれ表す）、および硬化剤を必須
成分する。

【特許請求の範囲】

(72) [Inventor]

[Name] Moriyama Hiroshi

[Address] Chiba Prefecture Ichihara City Yamaki 925 - 28

(72) [Inventor]

[Name] Takahashi Yoshiyuki

[Address] Chiba Prefecture Ichihara City Tatsumidai Higashi 4 -
4 - 31 2

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100088764

[Patent Attorney]

[Name] TAKAHASHI, KATSUTOSHI

[Theme Code (Reference)] 4F1004J002

(57) [Abstract]

[Problem] Flame retardant epoxy resin composition which is s
uperior in flame resistance, heat resistance and humidity
resistance solder resistance is offered.

[Means of Solution] Is displayed with phenol novolac type epo
xy resin and below-mentioned General Formula 1 compound
or the it's hydrolysate which

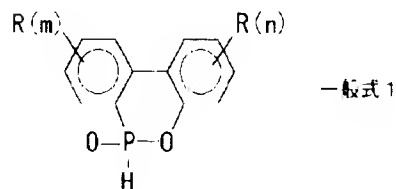
[Chemical Formula 1]

(In Formula, R is hydrogen atom, or number of carbon atoms
1 to 10 aliphatic group or the aromatic group, as for m integer
of 1 to 4, as for n the integer of 1 to 4 is displayed respectively.
) And curing agent essential ingredient is done.

[Claim(s)]

【請求項1】 エポキシ樹脂（A）と、下記一般式1で表される化合物又はその加水分解物（B）

【化1】



（式中、Rはそれぞれ独立的に、水素原子、又は炭素原子数1～10の脂肪族基若しくは芳香族基であり、mは1～4の整数、nは1～4の整数をそれぞれ表す。）
 および硬化剤（C）を必須成分することを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 一般式1で表される化合物又はその加水分解物（B）の配合割合が、組成物中の固形分に対して5～50重量%である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂（A）として、ノボラック型エポキシ樹脂を用いる請求項1又は2の何れか1つに記載の組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂（A）として、ノボラック型エポキシ樹脂と共に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂を併用する請求項3記載の組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量が100～500g/eqである請求項1～4の何れか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 更に、有機溶剤（D）を含有する請求項1～5の何れか1つに記載の組成物。

【請求項7】 有機溶剤（D）の含有量が、組成物中の固形分含有率で30～70重量%となる割合である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 請求項6又は7記載の組成物をガラスクロスに含浸、積層してなることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[Claim 1] Is displayed with epoxy resin (A) and below-mentioned General Formula 1 compound or its hydrolysate (B) which

[Chemical Formula 1]

(In Formula, R each one independently, is hydrogen atom, the or number of carbon atoms 1 to 10 aliphatic group or aromatic group, as for m integer of 1 to 4, as for n integer of 1 to 4 is displayed respectively.) And flame resistance epoxy resin composition which designates that essential ingredient it does curing agent (C) as feature.

[Claim 2] Proportion of compound or its hydrolysate (B) which is displayed with General Formula 1, the composition which is stated in Claim 1 which is a 5 to 50 weight % vis-a-vis the solid component in composition.

[Claim 3] As epoxy resin (A), either of Claim 1 or 2 which use s novolac type epoxy resin composition which is stated in one.

[Claim 4] As epoxy resin (A), with novolac type epoxy resin, composition which is stated in Claim 3 which jointly uses bisphenol F type epoxy resin or bisphenol A type epoxy resin.

[Claim 5] Either of Claims 1 through 4 where epoxy equivalent of epoxy resin (A) is 100 to 500 g/eq the epoxy resin composition which is stated in one.

[Claim 6] Furthermore, either of Claims 1 through 5 which contains organic solvent (D) composition which is stated in one.

[Claim 7] Content of organic solvent (D), composition which is stated in Claim 6 which is a ratio which becomes 30 to 70 weight% with solid component content in composition.

[Claim 8] Impregnation and laminating composition which is stated in the Claim 6 or 7 in glass cloth, laminated board which designates that it becomes as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲン化処方（ハロゲンフリー）で優れた難燃性を有し、且つ、耐熱性および耐湿性に優れるため、積層部品材料、半導体封止材料、電気絶縁材料、繊維強化複合材料、塗装材料、成型材料、接着剤材料などに用途に使用でき、とりわけ電気用途である積層板（プリント配線板）として有用なエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、エポキシ樹脂と硬化剤を組み合わせて用いられるエポキシ樹脂組成物は、その電気特性や硬化物強度に優れる点からプリント配線板、電気積層板等の電気電子材料用途に広く用いられている。

【0003】これら電気電子材料を用いたプリント配線板、電気積層板等では、高い難燃性（UL-94 V-0）が求められるため、通常ハロゲン化されたエポキシ樹脂が用いられており、例えば、ガラスエポキシ積層板では、FR-4グレードとして一般に、臭素化されたビスフェノールA型エポキシ樹脂を主原料成分とし、これに耐熱性を付与するためフェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを併用したエポキシ樹脂と、潜在性硬化剤であるジシアンジアミドを配合した組成物が使用されている。

【0004】ところが近年、ハロゲン系難燃剤を含む廃棄物の焼却にともなう環境への影響の問題から、ハロゲンを低減するするか、ハロゲンを使用しない難燃化処方が強く求められている。この様なハロゲンによる難燃化処方に代わる技術として、従来より添加型リン系難燃剤、反応型リン系難燃剤が広く用いられており、例えば、特許第2846964号公報には、窒素化合物、芳香族リン酸エステルおよび無機化合物を併用した組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特許第2846964号公報記載の窒素化合物および芳香族リン酸エステルの併用による難燃化では十分な難燃性付与の効果が著しく低い他、耐熱性、耐湿性にも劣る耐湿耐ハタ性に低い積層板しか得られない。また、該公報記載のように難燃効果を補うべく無機化合物を併用したとしても無機化合物を併用したとしても、やはり難燃効果のレベルは依然低く、更に無機化合物併用によってワニ

[Technological Field of Invention] This invention because it is superior in flame resistance and heat resistance and moisture resistance, to have flame resistance which is superior in dehalogenation formulation (halogen free), be able to use for application in laminated part material, semiconductor sealant, electrically insulating material, fiber-reinforced composite material, the paint material, molding material and adhesive material etc, it regards useful epoxy resin composition as laminated board (printed circuit board) which is a electrical application especially.

【0002】

[Prior Art] From until recently, epoxy resin composition which is used combining epoxy resin and the curing agent, from electrical property and point which is superior in cured product strength is widely used for printed circuit board and electrical laminate or other electricity electronic material application.

【0003】 These electricity electronic material were used printed circuit board, With electrical laminate etc, because it can seek high flame resistance (UL-94 V-0), epoxy resin which the usually halogenation is done is used, with for example glass epoxy laminated board, generally, the bisphenol A type epoxy resin which bromination is done is designated as main raw material component as the FR-4 grade, in order to grant heat resistance to this, composition which combines the dicyanodiamide which is a epoxy resin and a latent curing agent which jointly use phenol novolac type epoxy resin and the cresol novolac type epoxy resin etc is used.

【0004】 However, recently, from problem of influence to environment which accompanies incineration of waste which includes halogen type flame retardant, is decreased does halogen, or flame retardant formulation which does not use halogen is strongly sought. additive type phosphorus type flame retardant and reacting form phosphorus type flame retardant than past are more widely used as technology which is substituted to flame retardation formulation due to this kind of halogen, the composition which jointly uses nitrogen compound, aromatic phosphate ester and inorganic compound is disclosed in for example Patent No. 2846964 disclosure.

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention] But, because with flame retardation due to combined use of nitrogen compound and the aromatic phosphate ester which are stated in aforementioned Patent No. 2846964 disclosure effect of sufficient difficult nature characteristic grant considerably besides it is low, is inferior to also heat resistance and moisture resistance only low laminated board it can acquire in humidity resistance solder resistance. In addition, as stated in said disclosure, in order that

スのガラスクロスへの含浸性低下、耐水性低下を来し耐湿耐ハンダ性を低下させるという問題を招来していた。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、難燃効果に優れると共に、耐熱性および耐湿耐半田性等のエポキシ樹脂硬化物の基本特性に優れるハロゲンフリーの難燃エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

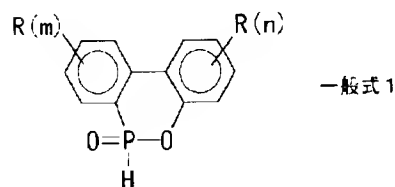
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、非ハロゲン系の難燃剤として特定構造の燐原子含有化合物を用いることにより、優れた難燃効果を発現すると共に、得られる積層板の耐湿耐ハンダ性を飛躍的に改善できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、エポキシ樹脂(A)と、下記一般式1で表される化合物又はその加水分解物(B) (以下、このものを「化合物(B)」と略記する)と

【0009】

【化2】



(式中、Rはそれぞれ独立的に、水素原子、又は炭素原子数1～10の脂肪族基若しくは芳香族基であり、mは1～4の整数、nは1～4の整数をそれぞれ表す。) および硬化剤(C)を必須成分することを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物、および、これに更に有機溶剤(D)を含む組成物をガラスクロスに含浸、積層してなることを特徴とする積層板に関する。

【0010】本発明で使用するエポキシ樹脂(A)は、特に制限されないが、本発明がハロゲンフリーであって

difficult nature effect is supplied, even when assuming, that inorganic compound was jointly used, assuming, that it jointly used inorganic compound, was lower after all level of difficult nature effect still, impregnability decrease and water resistance decrease to glass cloth of varnish did to come furthermore with inorganic compound combined use humidity resistance solder resistance problem that invited decreases.

[0006] Problem That This Invention Seeks to Solve, as it is superior in flame retarding effect, is to offer flame retardant epoxy resin composition of the halogen free which is superior in basic characteristic of heat resistance and humidity resistance solder resistance or other epoxy resin cured product.

[0007]

[Means to Solve the Problems] This invention, in order that above-mentioned problem is solved, as the difficult nature effect which is superior by using phosphorus atom-containing compound of the specific construction result of diligent investigation, as flame retardant of nonhalogen-based, is revealed, discovered fact that humidity resistance solder resistance of laminated board which is acquired can be improved rapidly and this invention reached to completion.

[0008] Namely, as for this invention, compound or its hydrolyzate (B) which is displayed with epoxy resin (A) and below-mentioned General Formula 1 (Below, this "compound (B) you briefly describe")

[0009]

[Chemical Formula 2]

(In Formula, R each one independently, is hydrogen atom, the or number of carbon atoms 1 to 10 aliphatic group or aromatic group, as for m integer of the 1 to 4, as for n integer of 1 to 4 is displayed respectively.) And impregnation and laminating flame resistance epoxy resin composition which designates that essential ingredient it does curing agent (C) as feature, and composition which furthermore includes organic solvent (D) in this in glass cloth, it regards the laminated board which designates that it becomes as feature.

[0010] Epoxy resin (A) which is used with this invention is not restricted especially this invention being halogen free, epoxy

も優れた難燃効果を発現することからハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂が好ましい。ここで、ハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂を製造する際、エピクロロヒドリンと反応させる原料フェノール樹脂中にハロゲン原子が含まれていないか或いはハロゲン原子で実質的に変性されていないエポキシ樹脂である。即ち、通常のエピクロロヒドリンの使用により混入される塩素分は含んでいてもよく、具体的にはハロゲン原子量5000ppm以下であることが好ましい。

【0011】この様なエポキシ樹脂(A)としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；レゾルシノールジグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノールCジグリシジルエーテル等のその他の2官能型エポキシ樹脂；1,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルオキシナフタレン型エポキシ樹脂、1-(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-(2-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)メタン、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-フェニルメタン等の縮合環骨格を有するエポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェノール-p-キシレングリコールジメチルエーテル重縮合体のポリグリシジルエーテル等のフェノールアラキル型エポキシ樹脂；シクロヘキセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、シクロペンテンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンのエポキシ化物等の環式脂肪族骨格を有するエポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジグリシジルアニリン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂；ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2

resin of halogen atom-free is desirable from the fact that difficult nature effect which is superior is revealed. Here, epoxy resin of halogen atom-free, when producing epoxy resin, halogen atom is not included in starting material phenolic resin which reacts with epichlorohydrin or it is an epoxy resin which modified is not done substantially with halogen atom. Namely, chlorine fraction which is mixed by use of conventional epichlorohydrin may include, it is desirable to be a halogen atom quantitative 5000 ppm or less concretely.

[0011] As this kind of epoxy resin (A), for example bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin and bisphenol AD type epoxy resin, the tetramethyl bisphenol A type epoxy resin and bisphenol S form epoxy resin or other bisphenol type epoxy resin: resorcinol diglycidyl ether and dimethyl bisphenol C diglycidyl ether or other other bifunctional type epoxy resin; diglycidyl ether of 1,6-di hydroxy naphthalene, it possesses 1,6-di glycidyl oxy naphthalenic epoxy resin, 1-(2,7-di glycidyl oxy naphthyl)-1-(2-glycidyl oxy naphthyl) methane, 1,1-bis(2,7-di glycidyl oxy naphthyl) methane and 1,1-bis(2,7-di glycidyl oxy naphthyl)-1-phenyl-methane or other fused ring skeleton epoxy resin; phenol novolac type epoxy resin, cresol novolac type epoxy resin, bisphenol A novolac type epoxy resin and bisphenol AD novolac resin or other novolac type epoxy resin; polyglycidyl ether or other phenol aralkyl type epoxy resin of phenol-p-xylene glycol dimethyl ether condensation polymer; It possesses epoxidized substance or other cyclic aliphatic skeleton of epoxy resin, possess tricyclo decene oxide group epoxy resin, possess cyclobutene oxide group epoxy resin and dicyclopentadiene which possess cyclohexene oxide group the epoxy resin; diglycidyl phthalate ester, tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester, hexahydrophthalic acid diglycidyl ester, diglycidyl p-hydroxybenzoic acid, dimer acid glycidyl ester and triglycidyl ester or other glycidyl ester type epoxy resin; the diglycidyl aniline, tetra glycidyl amino diphenylmethane, triglycidyl p-aminophenol, tetra glycidyl meta xylene diamine, diglycidyl toluidine and tetra glycidyl bis aminomethyl cyclohexane or other glycidyl amine type epoxy resin; the diglycidyl hydantoin, glycidyl glycidoxy alkyl hydantoin or other hydantoin type epoxy resin, triallyl isocyanurate and triglycidyl isocyanurate or other heterocyclic epoxy resin; fluoroglycinol triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, the trihydroxy phenyl methane triglycidyl ether, glycerine triglycidyl ether, 2-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1,1-bis[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane and 1,3-bis[4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxy]-2-propanol or other tri functional type epoxy resin; you can list the tetrahydroxy phenylethane tetra glycidyl ether, tetra glycidyl benzophenone, bis resorcinol tetra glycidyl ether and

ー [4- [1, 1-ビス [4- (2, 3-エポキシプロホキシ) フェニル] エチル] フェニル] プロパン, 1, 3-ビス [4- [1- [4- (2, 3-エポキシプロホキシ) フェニル] -1- [4- [1- [4- (2, 3-エポキシプロホキシ) フェニル] -1-メチルエチル] フェニル] エチル] フェノキシ] -2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂; テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種類以上の併用または、各種変性されたものでも使用可能である。

【0012】これらのなかでも特に難燃性の改善効果が顕著である点から縮合環骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、なかでも耐熱性、耐湿性に優れる点からノボラック型エポキシ樹脂、特にフェノールノボラック型エポキシ樹脂又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0013】また、本発明においては前記ノボラック型エポキシ樹脂を用いる際には、これと共にビスフェノール型エポキシ樹脂、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を併用することが流動性の改善効果に優れる点から好ましい。ここで、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック樹脂との使用割合は、特に制限されるものではないが、ガラスクロスへの含浸性、積層板の耐湿耐ハンダ性の点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック樹脂との重量比で、前者/後者 = (5/95) ~ (50/50) であることが好ましい。

【0014】本発明で用いるエポキシ樹脂(A)のエポキシ当量は、特に制限されるものではないが、最終的な硬化物とした際の耐熱性、密着性に優れ、特に積層板とした際の耐湿耐ハンダ性に優れる点から、100~500 g/eqが好ましい。エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量が100 g/eq以上の場合、密着性が非常に良好なものとなり、また、エポキシ当量が500 g/eq以下の場合、耐熱性が飛躍的に向上し、積層板の耐湿耐ハンダ性に非常に優れたものとなる。また、これらの性能が一層顕著になる点からなかでも150~350 g/eqがより好ましい。尚、前記の通り、エポキシ樹脂を複数併用する場合は、ここでいうエポキシ当量とは混合エポキシ樹脂全体での値である。

tetra glycidoxy biphenyl or other quaternary type epoxy resin etc. These epoxy resin, are not something where is limited in only 1 kind at the time of use are something which combined use of 2 kinds or more or various modified is done and are usable.

[0012] And epoxy resin and novolac type epoxy resin which possess fused ring skeleton from point where especially difficult nature characteristic improvement effect is remarkable are desirable in among these, novolac type epoxy resin, especially phenol novolac type epoxy resin or cresol novolac type epoxy resin are desirable from point which among them is superior in heat resistance and moisture resistance.

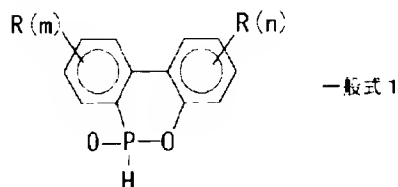
[0013] In addition, regarding to this invention, case where it uses the aforementioned novolac type epoxy resin, with this it is desirable from point where jointly using bisphenol type epoxy resin, especially bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin is superior in improvement effect of fluidity. Here, of bisphenol type epoxy resin and portion used of phenol novolac type epoxy resin or cresol novolac resin is not something which especially is restricted. Impregnability to glass cloth, from point of humidity resistance solder resistance of laminated board, of the bisphenol type epoxy resin and with weight ratio of phenol novolac type epoxy resin or cresol novolac resin, it is desirable to be a former / the latter = (5/95) to (50/50).

[0014] Epoxy equivalent of epoxy resin (A) which is used with this invention is not something which especially is restricted. Case where it makes final cured product it is superior in heat resistance and the adhesion, case where it makes especially laminated board from point which is superior in humidity resistance solder resistance, 100 to 500 g/eq is desirable. When epoxy equivalent of epoxy resin (A) is 100 g/eq or greater, adhesion becomes very satisfactory ones, in addition, when epoxy equivalent is below 500 g/eq, the heat resistance improves rapidly, becomes something which is superior very in the humidity resistance solder resistance of laminated board. In addition, from point where these performance become more remarkable the 150 to 350 g/eq is more desirable even among them. Furthermore when aforementioned sort, plural it jointly uses epoxy resin, epoxy equivalent referred to here is value with blended epoxy resin entirety.

【0015】本発明で用いる化合物（B）は、下記一般式1で示される化合物、又はその加水分解物であり、本発明のエポキシ樹脂組成物に優れた難燃効果を付与するものである。

【0016】

【化3】

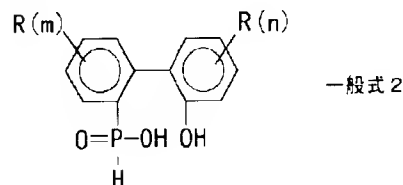


ここで、一般式1中、Rはそれぞれ独立的に、水素原子、又は炭素原子数1～10の脂肪族基若しくは芳香族基であり、mは1～4の整数、nは1～4の整数をそれぞれ表す。尚、炭素原子数1～10の脂肪族基若しくは芳香族基としては、具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0017】また、一般式1で示される化合物の加水分解物とは、具体的には下記一般式2で表される。

【0018】

【化4】



ここで、一般式2中のR、m及びnは、一般式1の場合と同義である。

【0019】これらのなかでも、特に難燃効果に著しく優れる点から一般式1又は一般式2においてRが水素原子であることが好ましい。また、耐水性の点から一般式2よりも一般式1の方が好ましく、よって、特に一般式1においてRが水素原子である9,10-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドが最も好ましい。

[0015] Compound (B) which is used with this invention, is compound, or their hydrolysate which are shown with below-mentioned General Formula 1, is something which grants difficult nature effect which is superior in the epoxy resin composition of this invention.

[0016]

[Chemical Formula 3]

Here, in General Formula 1, R each one independently, is hydrogen atom, the or number of carbon atoms 1 to 10 aliphatic group or aromatic group, as for m integer of the 1 to 4, as for n integer of 1 to 4 is displayed respectively. Furthermore you can list methyl group, ethyl group, isopropyl group, the t-butyl group, s-butyl group and phenyl group etc concretely as number of carbon atoms 1 to 10 aliphatic group or the aromatic group.

[0017] In addition, hydrolysate of compound which is shown with General Formula 1, it is displayed concretely with below-mentioned General Formula 2.

[0018]

[Chemical Formula 4]

Here, R in General Formula 2, m and n, in case of General Formula 1 and is synonymous.

[0019] It is desirable even among these for R to be hydrogen atom from the point which is superior considerably in especially difficult nature effect in General Formula 1 or General Formula 2. In addition, General Formula 1 is more desirable from point of water resistance in comparison with General Formula 2, depending, 9,10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide where R is hydrogen atom in especially General Formula 1 is most desirable.

【0020】上記化合物（B）の使用量には特に制限はないが、組成物中の固形分に対して5～50重量%となる範囲であることが好ましい。即ち、5重量%以上においては、難燃効果が飛躍的に向上する他、50重量%以下においては、機械物性に優れたものとなる。これらのバランスに優れる点から特に10～40重量%の範囲が好ましい。また、化合物（B）は添加系の難燃剤として使用してもよいし、また予めエポキシ樹脂（A）と反応させて使用するか、あるいは硬化反応時においてエポキシ樹脂（A）と反応する様にしても良い。

【0021】ここで、化合物（B）を予めエポキシ樹脂（A）と反応させるには、例えば20～200℃の温度条件下で反応させればよい。該反応は無触媒であってもよいが触媒存在下に行うことが好ましく、使用し得る触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、四級ホスホニウム塩等が挙げられる。また溶媒存在下に反応を行うことができるが、化合物（B）が溶媒と反応することもあるので、無溶媒下に行うことが好ましい。また、エポキシ樹脂（A）としてハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂を用いる場合は、上記した触媒としてもハロゲン原子非含有のものを用いることが好ましい。

【0022】本発明で使用する硬化剤（C）としては、特に限定されるものではなく一般的なエポキシ樹脂用の硬化剤であればいずれも使用できるが、例えば、ジシアンジアミド、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性アミン系硬化剤；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、その他、シクロホスファゼンオリゴマー等の窒素原子を含有する硬化剤；フェノール類とトリアジン環を有する化合物、或いはフェノール類とトリアジン環とアルデヒド類の混合物または縮合物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂、ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等が挙げられる。これらの硬化剤は単独で使用するも、2種以上併用してもよいが、難燃性に優れる点からジシアンジアミドが最も好ましい。

【0023】次に、本発明の組成物は、有機溶剤（D）を併用することにより積層板用のワニスとすることができ。ここで使用し得る有機溶剤（D）としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチル

【0020】 There is not especially restriction in amount used of the above-mentioned compound (B). It is desirable to be a range which becomes 5 to 50 weight% vis-a-vis the solid component in composition. Namely, it becomes something which is superior in mechanical property besides difficult nature effect improves rapidly regarding 5 weight % or more, regarding 50 wt% or less. Range of especially 10 to 40 weight% is desirable from point which is superior in these balances. In addition, compound (B) may use as flame retardant of addition type and, in addition reacting with epoxy resin (A) beforehand, you use, or to react with the epoxy resin (A) in time of curing reaction you are good.

【0021】 Here, compound (B) it reacts with epoxy resin (A) beforehand, if it should have reacted under temperature condition of for example 20 to 200 °C. said reaction may be no catalyst, but under catalyst existing it is desirable to do, you can list sodium hydroxide, potassium hydroxide or other alkali metal hydroxide, triethylamine, the benzyl dimethyl amine or other tertiary amine, tetramethyl ammonium chloride or other quaternary ammonium salt, imidazole compound, triphenylphosphine and quaternary phosphonium salt etc as catalyst which it can use. In addition but under solvent existing it is possible to react, because there are also times when compound (B) reacts with solvent, it is desirable to do under solventless. In addition, when epoxy resin of halogen atom-free is used as epoxy resin (A), it is desirable to use those of halogen atom-free, as catalyst which was inscribed.

【0022】 And if are not something which especially is limited as curing agent (C) which is used with this invention, are curing agent for general epoxy resin in each case can use, but for example dicyanodiamide, imidazole, BF₃-amine complex and guanidine derivative or other latent amine hardener; metaphenylene diamine, dianino diphenylmethane and dianino diphenylsulfone or other aromatic amines, in addition, curing agent which contains cyclo phosphazene oligomer or other nitrogen atom blend or condensate of compound or phenols and triazine ring and aldehydes which possess phenols and triazine ring; you can list phenol novolak resin, cresol novolak resin, bisphenol A novolak resin, phenol alkyl resin, polyamide resin, the maleic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic acid anhydride and pyromellitic anhydride or other acid anhydride-based curing agent etc. Using and 2 kinds or more it is possible to jointly use these curing agent with the alone, but dicyanodiamide is most desirable from point which is superior in flame resistance.

【0023】 Next, it can designate composition of this invention, as varnish for the laminated board by jointly using organic solvent (D). It is not something which especially is limited as organic solvent (D) which it can use here. You can list for example acetone, methylethylketone, toluene, xylene, methyl

ケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、エチルカルビトール、トルエン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。これらの溶剤は、適宜に2種または、それ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

【0024】有機溶剤(D)の使用量は特に制限されるものではないが、プリプレグを作成する場合の基材への含浸性、樹脂付着性に優れる点から、固形分濃度30〜70重量%となる範囲であることが好ましい。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分に加え更に硬化促進剤(E)を併用できる。使用し得る硬化促進剤(E)としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンジルジメチルアミンの如き3級アミン類、各種イミダゾール類、3級ホスフィン類または各種金属化合物などが挙げられる。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の硬化剤、添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0027】本発明の組成物を得る方法には特に制限はなく、例えば、第一段目としてエポキシ樹脂(A)と化合物(B)を反応させついで硬化剤(C)を混合する方法、(A)、(B)、(C)の各成分を各々有機溶剤(D)に溶かした後、混合する方法、(A)、(B)を有機溶剤(D)に溶解した樹脂溶液に、(C)を有機溶媒(D)に溶解した溶液を混合する方法、(B)、(C)を有機溶剤(D)に溶解した樹脂溶液に、(A)を有機溶剤(D)に溶解した溶液を混合する方法、(B)及び(C)を有機溶剤(D)に溶解した樹脂溶液に、(A)を配合する方法が挙げられる。

【0028】このようにして得られる本発明の組成物は、有機溶剤(D)を含む場合、積層板用のワニスとして使用でき、具体的には、該ワニスをガラスクロスに含浸してプリプレグとし、これを所定枚数重ねて加熱加圧成形することにより本発明の積層板とすることができる。この様にして得られる本発明の積層板は、ハロゲンフリーで優れた難燃効果を奏すると共に、耐熱性、耐湿性も良好であることから耐湿耐ハンダ性を飛躍的に向上させることができる。

【0029】また、前記した本発明のエポキシ樹脂組成物は、この様な積層板用のワニス用途の他、半導体封止

isobutyl ketone, the ethyl acetate, ethylene glycol monomethyl ether, N, N-dimethylformamide, methanol, ethanol, the isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, ethyl carbitol, toluene and cyclohexanone etc. These solvent appropriately using 2 kinds or, as mixed solvent above that are possible.

[0024] Amount used of organic solvent (D) is not something which especially is restricted. Impregnability to substrate when prepreg is drawn up, from point which is superior in resin deposition characteristic, it is desirable to be arranged which becomes solid component concentration 30 to 70 weight%.

[0025] Epoxy resin composition of this invention furthermore can jointly use curing promoter (E) in addition to above-mentioned each component. It is not something which especially is limited as curing promoter (E) which it can use, tertiary amine, various imidazoles and tertiary phosphines or various metal compound etc. like for example benzyl dimethyl amine are listed.

[0026] Furthermore is possible fact that according to need various curing agent, additive, flame retardant and filler etc are combined appropriately to epoxy resin composition of this invention.

[0027] Method where there is not especially restriction in method which obtains composition of this invention, epoxy resin (A) and compound (B) reacting as for example first stage, next it mixes curing agent (C). After melting each component of (A), (B), (C) in each organic solvent (D), method of mixing. In resin solution which melts (A), (B) in organic solvent (D), method of mixing the solution which melts (C) in organic solvent (D). In resin solution which melts (B) and (C) in organic solvent (D), method of mixing solution which melts (A) in organic solvent (D). You can list method which combines (A) to resin solution which melts the (B) and (C) in organic solvent (D).

[0028] When organic solvent (D) is included, be able to use, as varnish for laminated board concretely, said varnish in glass cloth impregnating to make prepreg, this specified number of layers piling up, it can designate composition of this invention which is acquired in this way, as laminated board of this invention by heated compression molding. As it possesses difficult nature effect which is superior in the halogen free, humidity resistance solder resistance it can improve laminated board of this invention which is acquired in this way, rapidly from fact that also heat resistance and the moisture resistance are satisfactory.

[0029] In addition, before other than varnish application for this kind of laminated board, the semiconductor sealant and

材料、電気絶縁材料等の各種電気電子部品、繊維強化複合材料、塗装材料、成型材料、接着剤材料などにも適用できる。

【0030】

【実施例】実施例 1～6 および比較例 1

第 1 表の配合で下記の方法でワニス进行调整し、下記の如き条件で硬化させて両面銅張積層板を試作し、各種の評価を行った。結果を第 1 表に示す。

〔ワニスの調整〕ワニスは、リン原子含有化合物と硬化剤とをメチルセロソルブと N,N-ジメチルホルムアミドの混合溶液に溶解して混合した後、そこに硬化促進剤（2-エチル-4-メチルイミダゾール）とエポキシ樹脂とを加え、最終的に組成物の不揮発分（N.V.）が 60% となるように調整した。

【0031】また、硬化促進剤は、樹脂（エポキシ樹脂、硬化剤、リン原子含有化合物の合計）100部に対して0.1部となる割合とした。

【0032】

〔積層板作製条件〕

基材 180 μ m: 日東紡績株式会社製

ガラスクロス「WEA 7628 H258

プライ数 8

プリプレグ化条件: 160°C/3分

銅箔 35 μ m: 古河サーキットホイール株式会社製

硬化条件: 170°C、40kg/cm²で1時間

成型後板厚: 1.6mm

樹脂含有量: 40%

【0033】

electrically insulating material or other various electricity electronic part, it can apply epoxy resin composition of this invention which was inscribed, to also fiber-reinforced composite material, paint material, molding material and the adhesive material etc.

[0030]

[Working Example(s)] Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1

With combination of Table 1 you adjusted varnish with the below-mentioned method, as description below hardened with condition and made on an experimental basis two-sided copper clad laminated board, did various appraisal. result is shown in Table 1.

[Adjustment of varnish] Melting phosphorus atom content compound and curing agent in mixed solution of themethyl cellosolve and N,N-dimethylformamide, after mixing, in order for nonvolatile fraction (N.V.) of finally composition to become 60% there curing promoter (2-ethyl-4-methylimidazole) with including with epoxy resin, you adjusted varnish.

[0031] In addition, curing promoter made ratio which becomes 0.1 part vis-a-vis resin (total of epoxy resin, curing agent and phosphorus atom content compound) 100 parts.

[0032]

[laminated board preparation condition]

Substrate : 180 μ m; Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make

Glass cloth "WEA 7628 H258"

Number of plies : 8

Prepreg conversion condition: 160 °C / 3 min

Copper foil : 35 μ m; Furukawa circuit wheel KK make

Curing condition : With 170 °C and 40 kg/cm² 1 hour

Molding rear plate thick : 1.6 mm

Resin content : 40%

[0033]

[物性試験条件]

燃焼試験 : UL-94垂直試験に準拠。

ガラス転移温度: エッチング処理を施し銅箔除去した後、DMA法にて測定。

昇温スピード3°C/min

耐湿耐ハンダ性 : 試験片(25mm×50mm)を100°Cの煮沸蒸留水中に2時間浸

せき後、その試験片を260°Cのハンダ浴に30秒間浸せき

させて、その前後の状態変化を観察した。

○: 外観変化なし

△: 直径5mm以下の膨れが5個以下。

×: 直径5mmより大きい膨れ発生、又は直径5mm以下

の膨れが6個以上

[0034]

[表1]

[property test condition]

Burning test : It conforms to UL-94 vertical test.

Glass transition temperature : It administers etching and copper foil after removing, it measures with DMA.

Rate of temperature rise 3 °C/min

Humidity resistance solder resistance : Test piece (25 mmX 50 mm) in boiling distilled water of 100 °C 2 hours dampen

After cough, test piece in solder bath of 260 °C 30 second immersion

Doing, you observed state change of front and back.

.circ.: Change in external appearance none

: Swelling of diameter 5 mm or less 5 or less.

X: Are larger than diameter 5 mm swelling occurrence, or diameter 5 mm or less which

Swelling 6 or more

[0034]

[Table 1]

		表 1				
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
基材樹脂	N-775	100		70	70	
	N690		100			20
	1055			30		80
	830				30	
分子原子	HCA	18	20	22	20	
含有化合物	RDP					30
硬化剤	DICY	5.5	4.9	4.5	5.7	
	LA-7052					52
燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
ガラス転移温度(°C)		195	190	160	160	105
耐湿耐ハンダ性		○	○	○	○	×

【0035】尚、第1表中の各原料及び略号は以下の通りである。

[0035] Furthermore each starting material and code in Table 1 are as follows.

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

「N-775」 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製、商品名 [EPICLON N-775]、エポキシ当量 190 g/eq)

「N-690」 : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製、商品名 [EPICLON N-690] エポキシ当量 216 g/eq)

「1055」 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業株式会社製、商品名 [EPICLON 1055] エポキシ当量 470 g/eq)

「830」 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業株式会社製、商品名 [EPICLON 830] エポキシ当量 172 g/eq)

「HCA」 : 9,10-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (三光 (株) 製、商品名: [HCA])

「2E4MZ」 : 2-エチル-4-メチル-イミダゾール

「RDP」 : レゾルシルジフェニルホスフェート (味の素株式会社製、商品名 [RDP])

[0036]

【発明の効果】本発明によれば、難燃効果に優れると共に、耐熱性および耐湿耐半田性等のエポキシ樹脂硬化物の基本特性に優れるハロゲンフリーの難燃エポキシ樹脂組成物を提供できる。

"N-775" : Phenol novolac type epoxy resin (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make, tradename [Epiclon N-775] and epoxy equivalent 190 g/eq)

"N-690" : Cresol novolac type epoxy resin (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make and tradename [Epiclon N-690] epoxy equivalent 216 g/eq)

"1055" : Bisphenol A type epoxy resin (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make and tradename [Epiclon 1055] epoxy equivalent 470 g/eq)

"830" : Bisphenol F type epoxy resin (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make and tradename [Epiclon 830] epoxy equivalent 172 g/eq)

"HCA" : 9,10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (Sanko Ltd. make, tradename :[HCA])

"2E4MZ" : 2-ethyl-4-methyl-imidazole

"RDP" : Resol sill biphenyl phosphate (Ajinomoto Co. Inc. (DB 69-054-6163) make and tradename [RDP])

[0036]

[Effects of the Invention] According to this invention, as it is superior in difficult nature effect, the flame retardant epoxy resin composition of halogen free which is superior in basic characteristic of heat resistance and the humidity resistance solder resistance or other epoxy resin cured product can be offered.